

51

Int. Cl. 2:

**D 01 F 6/38**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

D 01 F 6/40

D 01 F 1/06

C 08 L 33/20

C 08 K 5/00

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 28 22 912 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 28 22 912**

21

Aktenzeichen:

P 28 22 912.1

22

Anmeldetag:

26. 5. 78

43

Offenlegungstag:

29. 11. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Verbesserung des Weißgrades von Polymeren und Mischpolymeren des Acrylnitrils, insbesondere beim Verspinnen aus der Spinnmasse

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Hähnke, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 6233 Kelkheim; Hohmann, Kurt, 6078 Neu-Isenburg; Mohr, Reinhard, Dipl.-Chem. Dr., 6050 Offenbach; Morhard, Inge., Dipl.-Chem., 8420 Kelkheim

**ORIGINAL INSPECTED**

**DE 28 22 912 A 1**

11. 79 909 848/283

21/100

2822912

Patentansprüche:

1. Verwendung von blauen und violetten kationischen oder basischen Farbstoffen oder von solchen Farbstoffen in Kombination mit roten oder blaustichig-roten kationischen oder basischen Farbstoffen zur Weißschönung der Spinnmasse von Polymeren und Mischpolymeren des Acrylnitrils, dadurch gekennzeichnet, daß diese kationischen und basischen Farbstoffe einen Migrationsfaktor M von 20 oder kleiner als 20, eine Kombinationskennzahl K von kleiner als 2,5 und ein Kationgewicht von größer als 310 besitzen.
2. Verfahren zur Verbesserung des Weißgrades von Polymeren und Mischpolymeren des Acrylnitrils, insbesondere in der Massespinnung, mittels blauer oder violetter Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man als solche Farbstoffe blaue oder violette kationische oder basische Farbstoffe oder solche in Kombination mit roten oder blaustichig-roten kationischen oder basischen Farbstoffen, die jeweils durch einen Migrationsfaktor M von 20 oder kleiner als 20, eine Kombinationskennzahl K von kleiner als 2,5 sowie ein Kationgewicht von größer als 310 gekennzeichnet sind, in die Spinnmasse einsetzt, und gegebenenfalls diese Spinnmasse zu Fäden oder Fasern verspinnt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffe in der Spinnmasse zu etwa 0,0001 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, einsetzt.

909848/0283

- 4 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 78/F 098

Dr.ST

24. 5. 1978

Verfahren zur Verbesserung des Weißgrades von Polymeren  
und Mischpolymeren des Acrylnitrils, insbesondere beim  
Verspinnen aus der Spinnmasse

---

Polymere und Mischpolymere des Acrylnitrils zeigen nach  
ihrer Herstellung eine durch relativ geringfügige Verun-  
reinigungen bedingte schwach gelbliche oder bräunliche  
Farbe. Dasselbe gilt für hieraus hergestellte Fäden und  
5 Fasern. Durch die Zugabe von optischen Aufhellern oder  
durch die Nachbehandlung mit optischen Aufhellern, wie  
beispielsweise nachträglich in einem wäßrigen Behandlungs-  
bad, gelingt es, diese gelbliche oder bräunliche Tönung  
in eine reinere Weißnuance zu überführen. Die optischen  
10 Aufheller zeigen jedoch nur bei Zutritt von ultraviolettem  
Licht ihre Wirksamkeit, wogegen bei Fehlen von UV-Strahlung  
überhaupt keine Aufhellung beobachtet werden kann.

Weiterhin ist bekannt, Textilfäden und Fasern aus anderem  
15 Material, wie aus Wolle oder Baumwolle, in einem wäßrigen  
Bad, d.h. somit durch einen zusätzlichen Arbeitsgang,  
durch Aufbringen sehr geringer Mengen blauer oder violetter  
Farbstoffe zu schönen, ihnen also eine Weißnuance zu geben.  
Diese Weißschönung mit Farbstoffen ist sowohl im UV-haltigen  
20 als auch im UV-freien Licht sichtbar. Diese nachträgliche

909848/0283

Weißschönung von Fäden aus Polymeren und Mischpolymeren des Acrylnitrils durch einen nachträglichen zusätzlichen Arbeitsgang ist jedoch von technisch geringem Interesse geblieben, da diese durch Massespinnung gewonnen werden  
5 und die technisch einfacher zu handhabende Weißschönung in der Masse bevorzugt wird. Solche bekannten Verfahren haben jedoch erhebliche Nachteile, so daß die Verbesserung des Weißgrades von Polyacrylnitril in der Spinnmasse direkt durch Weißschönung der Spinnmasse selbst in  
10 der Technik seit langem erwünscht ist. Verfahren, bei denen Fäden und Fasern aus der Masse versponnen werden und bei denen zur Weißschönung organische oder anorganische Pigmente zur Spinnmasse zugesetzt werden, haben sich jedoch als ungeeignet für die Weißschönung von Fäden  
15 und Fasern erwiesen, da die Pigmente in der erforderlichen sehr hohen Verdünnung keine ausreichend gleichmäßige Verteilung in der Spinnmasse und somit in den Fäden und Fasern gewährleisten und deshalb auch keine brillante und gleichmäßige Schönung gestatten. Andererseits ist die  
20 Weißschönung der Spinnmasse mit spinnmasselöslichen Farbstoffen gut möglich, jedoch bedingen die darin zur Weißschönung verwendeten Farbstoffe eine sehr hohe Ausblutechtheit, insbesondere deshalb, da das weiß versponnene Material auf zu niedrige oder zu hohe Konzentration an Schönungsfarbstoff sehr empfindlich mit  
25 Nuancenänderungen reagiert. Des weiteren hat das Anbluten der Arbeitsbäder in der Massespinnung in verschiedenster Weise sehr negative Folgen. Einmal geht der ausgeblutete Farbstoff verloren, und es werden, wie bereits  
30 erwähnt, unterschiedliche Weißschönungsgrade erhalten. Weiterhin müssen diese Arbeitsbäder (Koagulations-, Streck- und Waschbäder) kontinuierlich regeneriert werden, um einigermaßen konstante Spinnverhältnisse zu gewährleisten; sie müssen weiterhin bezüglich der in ihnen  
35 enthaltenen Lösungsmittel aufgearbeitet werden, wobei bei destillativer Aufarbeitung der in ihnen enthaltene Farbstoff im Destillationssumpf angereichert wird, wo er sich bei den erforderlichen hohen Temperaturen zersetzen

909848/0283

kann. Die Zersetzungsprodukte können aber zur Verunreinigung des Regenerats und bei dessen Wiederverwendung zu einer negativen Beeinflussung des Spinnverfahrens und des des Spinn gutes führen. Aber auch bei adsorptiver Regenerierung der Bäder, z.B. über ein Bett aus einem Acrylnitrilpolymer oder -mischpolymer, tritt bei stark farbstoffhaltigen Bädern eine rasche Kapazitätserschöpfung im Adsorbens ein.

Die Verwendung von ausblutechten, spinnmasselöslichen Farbstoffen zur Weißschönung von Polymeren und Mischpolymeren des Acrylnitrils in der Massespinnung ist jedoch bis jetzt nicht bekannt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde nun ein Verfahren zur Verbesserung des Weißgrades von Polymeren oder Mischpolymeren des Acrylnitrils, insbesondere in der Massespinnung zur Herstellung von weißgeschönten Fäden und Fasern, gefunden, das diese Nachteile nicht oder nur in sehr geringem Maße aufweist. Mit der vorliegenden Erfindung wurde nämlich gefunden, daß man den Weißgrad von Polymeren und Mischpolymeren des Acrylnitrils vorteilhaft dadurch verbessern kann, wenn man der Polymermasse kationische oder basische, in der Spinnmasse von Polymeren oder Mischpolymeren des Acrylnitrils lösliche Farbstoffe zusetzt, die die Eigenschaft besitzen, in dem Polymer stark und schnell zu fixieren. Diese Farbstoffe färben die Koagulation-, Streck- und Waschbäder der Massespinnung nicht oder nur unmerklich an, obwohl sie in Wasser und Lösungsmitteln, die bei Spinnverfahren in der Spinnmasse verwendet werden, oder in deren wäßrigen Mischungen, wie sie in den Arbeitsbädern verwendet werden, löslich sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit die Verwendung von blauen und violetten kationischen oder basischen Farbstoffen oder von solchen in Kombination mit einem roten oder blaustichig roten spinnmasselöslichen kationischen oder basischen Farbstoff zur Weißschönung

909848/0283

der Spinnmasse von Polymeren und Mischpolymeren des Acrylnitrils, insbesondere von Fäden und Fasern aus Polymeren und Mischpolymeren des Acrylnitrils in der Massespinnung, wobei diese spinnmasselöslichen kationischen und basischen Farbstoffe dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen Migrationsfaktor M von 20 oder kleiner als 20, eine Kombinationskennzahl K von kleiner als 2,5 sowie ein Kationgewicht (KG) von größer als 310, vorzugsweise von größer als 380, insbesondere von größer als 480, besitzen. Die vorliegende Erfindung betrifft demnach auch ein Verfahren zur Verbesserung des Weißgrades von Polymeren und Mischpolymeren des Acrylnitrils, insbesondere von Fäden und Fasern in der Massespinnung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man diese Farbstoffe bzw. Mischungen dieser Farbstoffe in der Spinnmasse einsetzt und gegebenenfalls diese Spinnmasse, gegebenenfalls anschließend, zu Fäden oder Fasern nach üblichen Verfahren der Trockenspinnung oder Naßspinnung verspinnt.

Unter violetten Farbstoffe werden Farbstoffe von rotvioletter bis blauvioletter Farbe verstanden. Blaue Farbstoffe sind auch mehr oder weniger kräftig grünstichig blaue Farbstoffe. Dieses Prinzip der Farb- und Nuancenauswahl zur Weißschönung ist, wie aus den anfangs niedergelegten Erläuterungen zum Stand der Technik ebenso hervorgeht, bekannt.

Die zur Schönung verwendeten Farbstoffe mit den obengenannten Kennzahlen sind in der Spinnmasse zu etwa 0,0001 bis 0,01 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,0005 bis 0,005 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polymer selbst, enthalten.

Der Migrationsfaktor M gibt das Migrierverhalten und Affinitätsvermögen eines Farbstoffes auf der bzw. zur Faser an; er kann gemäß nachstehender Definition und Bestimmung Werte zwischen Null und 100 haben. Ein niedriger Wert bedeutet für das erfindungsgemäße Verfahren eine

909848/0283

starke Fixierung, ein hoher Wert eine schwache Fixierung des Farbstoffes in dem Polymer. Es wird wie folgt bestimmt: Man färbt zunächst ein Polyacrylnitrilfaser-material (Garn) in 1/1-Richttyptiefe nach dem Ausziehver-  
 5 fahren aus wäßrigem Bad in einem Flottenverhältnis von 1:30; das Bad enthält, bezogen auf das Gewicht der ein-  
 gesetzten Faser, 0,3 % des Farbstoffes, 1 % einer 60  
 gew.-%igen Essigsäure, 2 % Natriumacetat (krist.), 10 %  
 wasserfreies Natriumsulfat und 0,3 % eines Einwirkungs-  
 10 produktes von etwa 2,5 Mol Äthylenoxid auf 1 Mol Stearyl-  
 amin als Migrierhilfsmittel. Das Fasermaterial wird in  
 diesem Färbebad 60 Minuten bei 98-100°C bewegt; die so  
 erhaltene Färbung besitzt die Farbtiefe  $F = 100$  %.  
 Anschließend behandelt man einen Teil dieses gefärbten  
 15 Fasermaterials mit dem gleichen Teil eines ungefärbten  
 (ursprünglichen) Polyacrylnitrilfasermaterials unter  
 denselben, oben angegebenen Bedingungen in dem wäßrigen,  
 jedoch keinen Farbstoff enthaltenden Bad, wobei der Farb-  
 stoff von dem bereits gefärbten Fasermaterial mit  $F =$   
 20 100 % auf das ungefärbte Begleitfasermaterial je nach  
 seinem Migrationsverhalten mehr oder weniger stark auf-  
 zieht. Die ursprüngliche Färbung besitzt nunmehr nach  
 dem Migrationstest eine geringere Farbtiefe, die hier  
 mit  $F_M$  bezeichnet wird, das angefärbte Begleitgewebe hat  
 25 nunmehr eine Farbtiefe  $F_W$ . Aus beiden bestimmt sich der  
 Migrationsfaktor M durch die folgende Gleichung:

$$M = \frac{F_W}{F_M} \cdot 100$$

30 Wesen und Bedeutung der Kombinationskennzahl K sowie  
 deren Bestimmung sind in der Zeitschrift "J.Soc. Dyers  
 Col." Band 88 (1972), Seiten 220-222, beschrieben. Für  
 das erfindungsgemäße Verfahren bedeutet ein niedriger  
 Wert von K eine schnelle Fixierung, ein hoher Wert von K  
 35 eine langsame Fixierung des Farbstoffes in dem Polymer.

Solche zur Weißschönung erfindungsgemäß verwendbaren

909848/0283

- blauen und violetten kationischen oder basischen Farbstoff mit den genannten Kennzahlen bzw. in Kombination mit roten und bläustichig roten kationischen oder basischen Farbstoffe mit den genannten Kennzahlen, die
- 5 stark und schnell in dem Polymer fixieren, können den verschiedensten Farbstoffklassen angehören, so insbesondere der Klasse der kationischen Monoazofarbstoffe, der kationischen Disazofarbstoffe, der kationischen oder basischen Methin-, Lactam-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-
- 10 und Triphenylmethanfarbstoffe. Diese erfindungsgemäß verwendbaren Farbstoffe sind zahlreich bekannt und können analog bekannten Syntheseverfahren für diese Farbstoffe, die dem Fachmann geläufig sind, wie beispielsweise durch Azokupplung, oxidative Kupplung, Kondensationsreaktionen,
- 15 Quaternierungsreaktionen, hergestellt werden.

- Die Erfindung gestaltet sich besonders vorteilhaft bei der Verwendung von solchen blauen oder violetten, gegebenenfalls in Kombination mit solchen roten oder bläustichig roten, kationischen oder basischen Farbstoffen, die
- 20 einen Migrationsfaktor von 20 und kleiner als 20, eine Kombinationskennzahl K von 2 und kleiner als 2 und ein Kationengewicht von größer als 310, insbesondere einen Migrationsfaktor von 10 und kleiner als 10, eine Kombina-
- 25 tionskennzahl von kleiner als 2 und ein Kationengewicht von größer als 380, insbesondere von größer als 480, besitzen. Entscheidend hiervon ist jedoch die Auswahl der Kennzahlen M und K.

- 30 Die erfindungsgemäß verwendbaren kationischen Farbstoffe mit den oben erwähnten Kennzahlen können im Kation eine oder mehrere, wie 2 oder 3, kationische Gruppen enthalten, wobei diese kationischen Gruppen gleich oder verschieden voneinander sein können. Kationische Gruppen
- 35 sind beispielsweise quartäre Ammoniumgruppen, wie beispielsweise eine Trialkylammoniumgruppe mit niederen Alkylresten, die gegebenenfalls substituiert sein können, desweiteren eine N,N-Dialkyl-N-aryl-ammoniumgruppe mit

909848/0283

gegebenenfalls substituierten niederen Alkylresten, eine N,N-Dialkyl-N-aralkyl-ammoniumgruppe mit niederen, gegebenenfalls substituierten Alkylgruppen sowie eine N-Monoalkyl-N-aryl-N-aralkyl-ammoniumgruppe mit einer niederen, 5 gegebenenfalls substituierten Alkylgruppe; diese Ammoniumgruppen können direkt oder über einen gegebenenfalls mit Heteroatomen und/oder kleinen Atomgruppen verbundenen aliphatischen Rest an den aromatischen Teil des chromophoren Systems gebunden sein, wie beispielsweise an einen Benzol- 10 oder Naphthalinkern. Kationische Gruppen der erfindungsge- mäß verwendbaren Farbstoffe sind weiterhin niedere Dialkyl- hydrazoniumgruppen und Cyclammonium-Reste, vorzugsweise aromatischen Charakters, insbesondere mesomere 5- oder 6- gliedrige kationische Ringe, die noch weitere Heteroatome, 15 wie Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome, ent- halten können.

Die Cylammoniumreste können Bestandteil des chromophoren Systems sein oder an einen aromatischen carbocyclischen 20 Rest, wie einen Benzolkern oder Naphthalinkern, direkt gebunden sein oder an diesen ankondensiert sein. Cyclam- monium-Reste und deren Derivate sind beispielsweise Pyri- dinium-, Pyrazolium-, Imidazolium-, Triazolium-, Tetra- zolium-, Oxazolium-, Thiazolium-, Oxdiazolium-, Thiadia- 25 zolium-, Chinolinium-, Indazolium-, Benzimidazolium-, Benz- isothiazolium-, Benzthiazolium-, Arylguanazolium- oder Benzoxazolium-Reste, wobei diese Reste in den Heterocyc- len bevorzugt durch niedere, gegebenenfalls substituierte Alkylreste, durch Aralkyl-, Aryl- und/oder Cycloalkyl- 30 Reste substituiert sein können und in den aromatischen carbocyclischen Teilen durch kationische, wie beispiels- weise die oben erwähnten, durch basische und/oder nicht- ionogene Gruppen substituiert sein können; basische Grup- pen sind beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre 35 Aminogruppen, Hydrazino- oder Amidinogruppen, desweiteren heterocyclische, stickstoffhaltige Ringe, wie beispiels- weise der Pyridin-, Imidazol-, Morpholin-, Piperidin- oder Piperazin-Ring, und nicht-ionogene Gruppen sind bei-

809848/0283

- spielsweise Halogenatome, wie Chlor- oder Bromatome, niedere, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen, niedere Alkoxygruppen, die Nitrogruppe, die Sulfamoyl- oder Carbamoylgruppe, eine durch niederes Alkyl, Phenyl und/oder
- 5 Benzyl substituierte Sulfamoyl- oder Carbamoylgruppe, niedere Alkylsulfon- und niedere Alkanoylaminogruppe, die Benzoylaminogruppe, die Trifluormethyl- und Cyangruppe.

Im Vorstehenden wie im Folgenden bedeuten:

- 10 Die Angabe "nieder", daß der in dieser Gruppe oder diesem Rest enthaltene Alkyl- oder Alkylenrest aus 1 - 4 C-Atomen besteht;
- die Angabe "gegebenenfalls substituierter Alkylrest", daß das Alkyl durch einen oder zwei, bevorzugt einen Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Acetyloxy, niederes Alkoxy, 15 Cyan, niederes Carbalkoxy, wie Carbomethoxy und Carbäthoxy, Chlor, Phenyl und Carbamoyl substituiert sein kann, wobei das Phenyl noch durch Halogen, wie Chlor, Brom oder Fluor, niederes Alkyl, niederes Alkoxy, Nitro, 20 Acetylamino, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiert sein kann und das Carbamoyl noch durch niederes Alkyl, eine Phenylgruppe oder einen Benzylrest mono- oder disubstituiert sein kann, wobei der substituierte Alkylrest beispielsweise eine  $\beta$ -Hydroxyäthyl-,  $\beta$ -Cyanäthyl-, 25  $\beta$ -Acetoxy-äthyl-,  $\gamma$ -Hydroxypropyl-,  $\beta$ -Hydroxypropyl-,  $\beta$ -Methoxyäthyl-, Benzyl- oder Phenäthylgruppe ist; die Angabe "Aryl" einen Arylrest, insbesondere einen Phenyl- oder Naphthylrest, der noch durch die oben angegebenen basischen, kationischen oder nicht-ionogenen 30 Gruppen substituiert sein kann; nicht-ionogene Substituenten, von denen bevorzugt 1 bis 3 in dem Arylrest enthalten sein können, sind besondere Halogen, wie Chlor oder Brom, niederes Alkyl, wie Methyl oder Äthyl, niederes Alkoxy, wie Methoxy, Äthoxy oder Propoxy, Nitro, niederes 35 Alkylsulfon und Trifluormethyl;
- die Angabe "Aralkyl" einen niederen Alkylrest, der durch einen Arylrest substituiert ist, wobei der Arylrest die obengenannte Bedeutung hat; bevorzugt ist der Arylrest im

909848/0283

"Aralkyl" ein Phenylrest, der durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe niederes Alkyl, niederes Alkoxy und Chlor substituiert sein kann;  
die Angabe "Cycloalkyl" einen Cycloalkylrest von 4-12 C-  
5 Atomen, wie der Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest, die noch durch 1 - 3 niedere Alkylgruppen, wie Methylgruppen, substituiert sein können.

Niedere Alkylgruppen (Alkylreste) sind insbesondere die Methyl- und Äthylgruppe, niedere Alkoxygruppen insbesondere die Methoxy- und Äthoxygruppe. Aralkylreste sind insbesondere die Benzyl- und Phenäthylgruppe. Als quartäre Ammoniumgruppen sind bevorzugt die Trimethylammoniumgruppe, die Triäthylammoniumgruppe, die Dimethyläthylammoniumgruppe,  
15 die Benzyl-dimethyl-ammoniumgruppe und die Phenyl-dimethylammoniumgruppe zu nennen.

Niedere, substituierte Alkylreste, die mit dem Alkylrest an ein Stickstoffatom gebunden sind, sind bevorzugt Alkylgruppen von 1-4 C-Atomen, die durch eine Hydroxy-, niedere Alkoxy-, Cyan- oder Phenylgruppe substituiert sind, wie beispielsweise die  $\beta$ -Hydroxyäthyl-,  $\beta$ -Cyanäthyl-,  $\beta$ -Methoxyäthyl-, die Benzyl- oder Phenäthylgruppe.

25 Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten kationischen Farbstoffe enthalten als Anion  $X^{(-)}$  vorzugsweise das Anion einer starken anorganischen oder organischen Säure, wie der Schwefelsäure oder deren (niederes Alkyl)-Halbester (= niederes Alkosulfat), der  
30 Salzsäure, der Phosphorsäure, der Perchlorsäure, der Tetrafluorborsäure, Rhodanwasserstoffsäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Trichloressigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Milchsäure, Propionsäure oder Malonsäure. Ferner können die Farbstoffe als Chloride in Form ihrer  
35 Doppelsalze mit Zinkchlorid vorliegen. Die Art des Anions ist für die coloristischen Eigenschaften der erfindungsgemäß verwendeten Farbstoffe ohne Belang, soweit es sich um farblose Anionen handelt und soweit

909848/0283

das Verhältnis des Kationengewichts zu dem Aniongewicht 2,5 oder größer als 2,5 ist; bei diesem geringen gewichtsmäßigen Anteil des Anions werden Färbungen mit besonders hoher Farbstärke erzielt. Darüber hinaus ist es zweckmäßig, die Art des Anions so zu wählen, daß der erfindungsgemäß zu verwendende Farbstoff in reiner, von anorganischen Salzen freier Form gewonnen werden kann entsprechend einer Arbeitsweise, die dem Fachmann aufgrund seines Wissens und seiner Erfahrung geläufig ist.

10

Insbesondere bedeutet  $X^{(-)}$  das Äquivalent des Sulfat-, Phosphat-, Oxalat- oder Tetrachlorozinkat-Anions oder das Chlorid-, Bromid-, Tetrafluorborat-, Rhodanid-, Acetat-, Monochloracetat-, Trichloracetat-, Trichlorozinkat-Anion oder das Alkosulfat-Anion mit einer niederen Alkylgruppe, wie das Methosulfat- oder Äthosulfat-Anion.

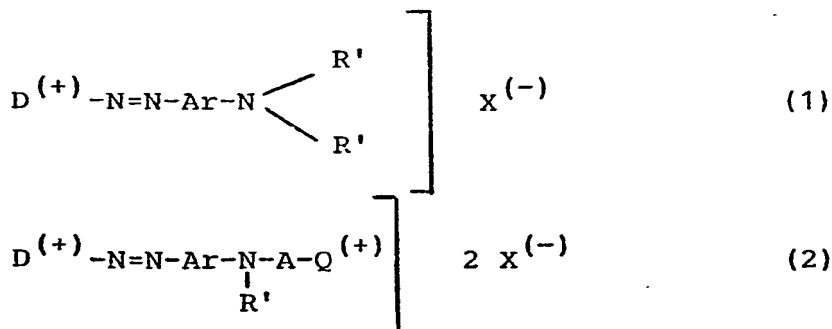
15

Von den erfindungsgemäß verwendbaren Farbstoffen sind solche Farbstoffe hervorzuheben, deren kationische Ladung delokalisiert ist, was durch verschiedene mesomere Grenzstrukturen formelmäßig ausgedrückt werden kann.

20

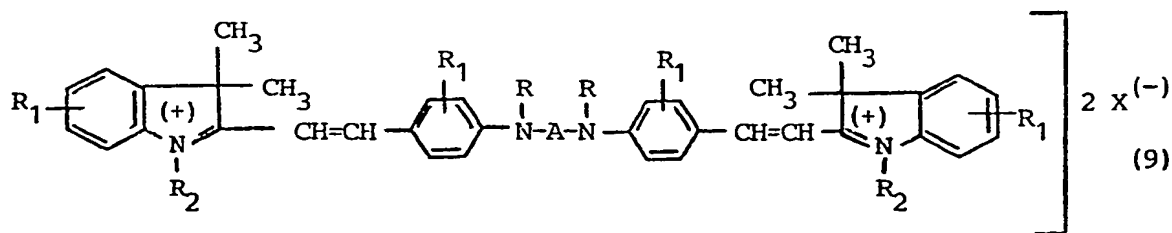
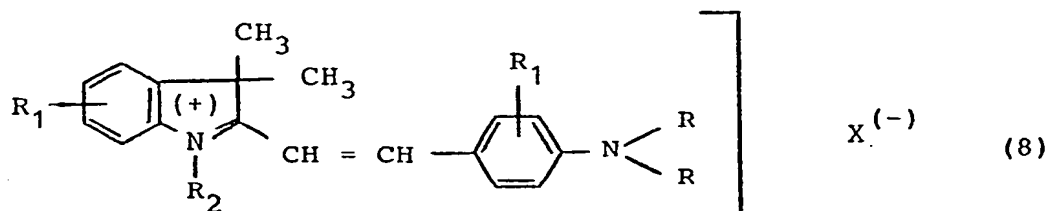
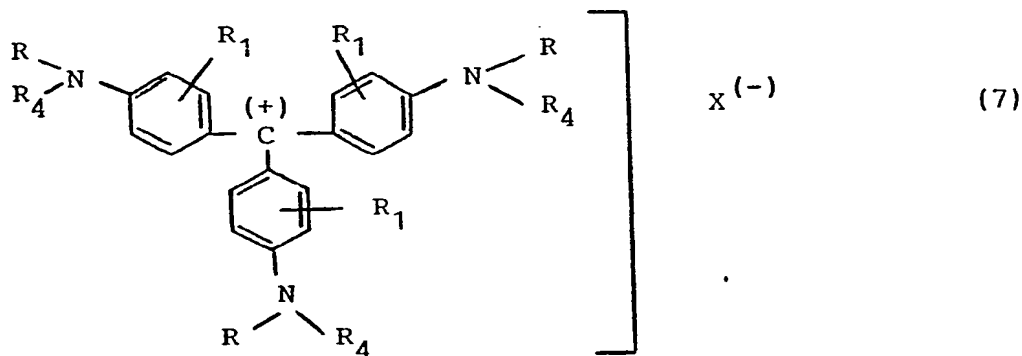
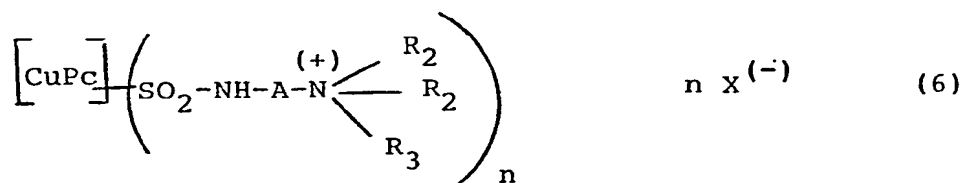
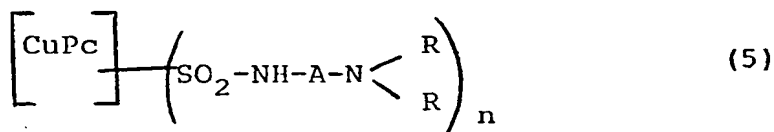
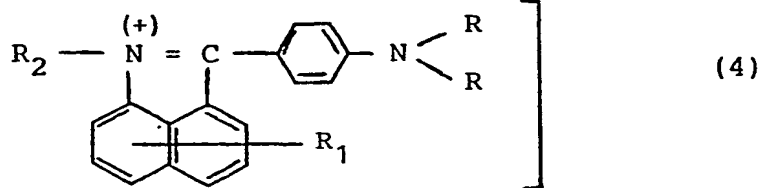
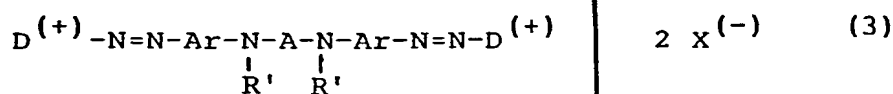
Von den erfindungsgemäß zur Weißschönung verwendbaren blauen und violetten kationischen oder basischen Farbstoffen, gegebenenfalls in Mischung mit roten oder blau-stichig-roten kationischen oder basischen Farbstoffen mit den genannten Kennzahlen, können bevorzugt blaue und violette Farbstoffe mit den allgemeinen Formeln (1) bis (10) hervorgehoben werden:

25



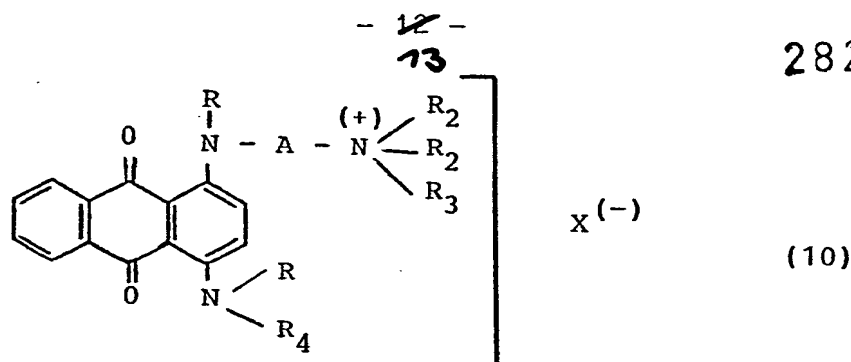
909848/0283

2822912



909848/0283

5



In diesen Formeln bedeuten:


- 10  $D^{(+)}$  ist der Thiazolium-, Triazolium-, Thiodiazolium-, Isothiodiazolium-, Isothiazolium-, Pyridinium-, Benzthiazolium-, Benzisothiazolium-, Indazolium- oder Chinoliniumrest, die in den Cyclammoniumgruppen und in den gegebenenfalls daran ankondensierten
- 15 aromatischen carbocyclischen Resten, wie anfangs beschrieben, substituiert sein können,
- Ar ist der p-Phenylen- oder 1,4-Naphthylen-Rest, der durch Substituenten, bevorzugt 1 oder 2 Substituenten, aus der Gruppe niederes Alkyl, niederes
- 20 Alkoxy, Chlor, Brom und niederes Alkanoylamino substituiert sein kann,
- CuPc stellt den Kupferphthalocyaninrest dar, der gegebenenfalls durch Chlor oder Phenyl substituiert sein
- 25 kann,
- und
- n ist eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 4,
- R ist ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe, die Benzyl- oder Phenäthylgruppe,
- 30  $R_1$  ist ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe, ein Chlor- oder Bromatom,
- $R_2$  ist eine niedere Alkylgruppe,
- $R_3$  ist eine niedere Alkylgruppe, der Benzyl- oder Phenäthylrest,
- 35  $R_4$  ist ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe oder ein Phenylrest, der 1 oder 2, zueinander gleich oder verschiedene Substituenten des Formel-

909848/0283

restes  $R_1$  besitzen kann,  
wobei die oben erwähnten Formelreste  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können,

5  $R'$  ist ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe, der Phenyl-, Benzyl- oder Phenäthyl-Rest,

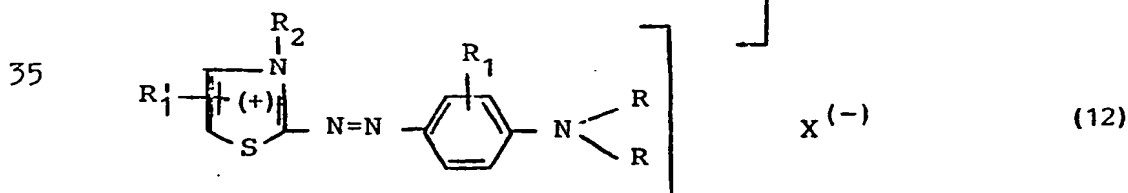
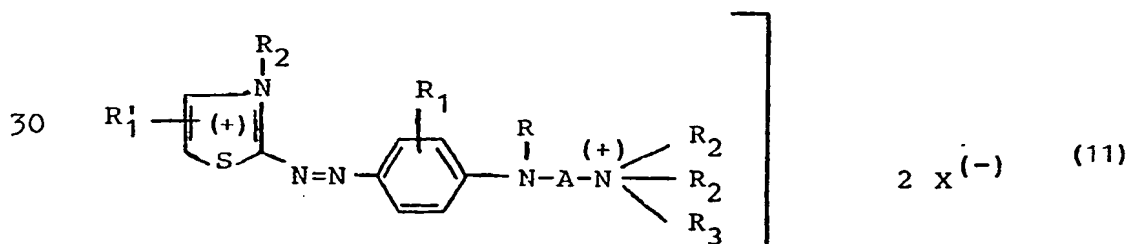
A ist ein Alkylenrest von 1 - 8 C-Atomen, vorzugsweise von 1 - 4 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Brücken-Glieder aus der Gruppe der Formeln  $-O-$ ,  $-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}-$

10 und  unterbrochen sein kann, oder ein Phenylene-Rest,

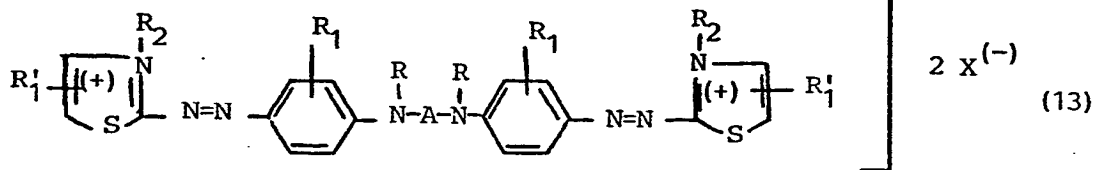
$Q^{(+)}$  ist eine quartäre Ammonium- oder eine Cyclammoniumgruppe der anfangs erwähnten Art, insbesondere eine Imidazolium- oder Pyridiniumgruppe der anfangs erwähnten Art, und

15  $X^{(-)}$  ist das Äquivalent eines Anions,  
wobei die in den obigen Formeln gegebenenfalls zweifach auftretenden Formelglieder  $D^{(+)}$ , Ar und  $R'$  jeweils gleich  
20 oder verschieden voneinander, vorzugsweise gleich, sein können.

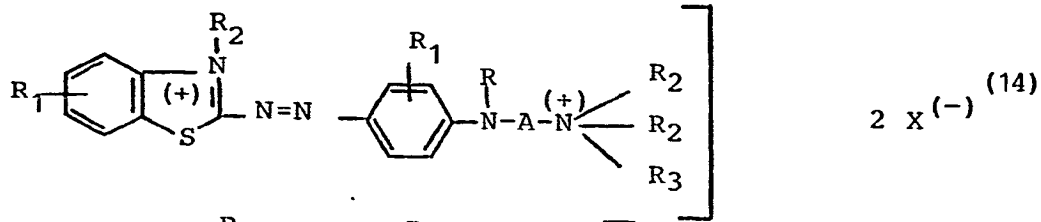
Von den obigen Azofarbstoffen der Formeln (1), (2) und (3) sind insbesondere die blauen und violetten kationischen Farbstoffe der Formeln (11) bis (17) als besonders  
25 bevorzugt hervorzuheben:



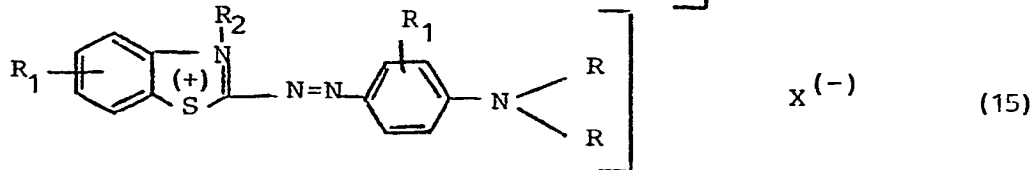
909848/0283



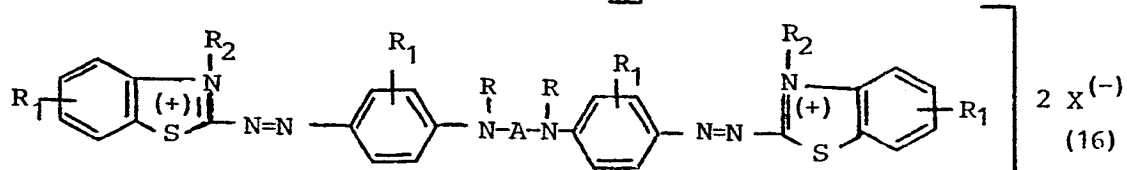
5



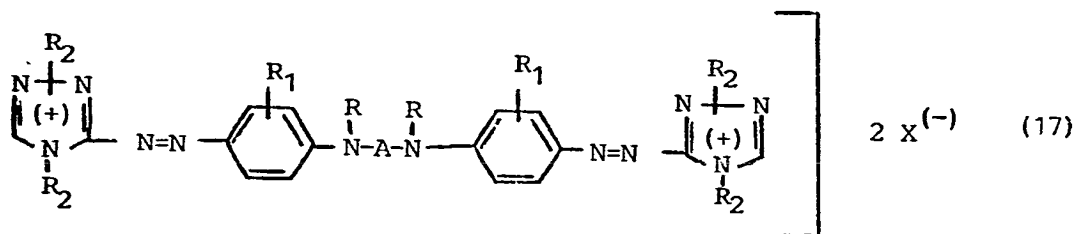
10



15



20



25

In diesen Formeln haben R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und X<sup>(-)</sup> die für die Formeln (1) bis (10) genannten Bedeutungen; die anderen Formelreste bedeuten:

30

R<sub>1</sub>' hat die Bedeutung von R<sub>1</sub> oder ist ein Phenylrest  
A ist ein niedriger Alkylrest, ein Phenylrest oder ein Rest der Formel  $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$  oder ist ein Rest der Formel  $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_m-$  oder der Formel  $-(\text{CH}_2)_m-\text{N}(\text{R})-(\text{CH}_2)_m-$ ,

35

in welchen m eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Die erfindungsgemäß verwendbaren kationischen oder basi-

909848/0283

schen Farbstoffe mit den genannten Kennzahlen besitzen eine gute Löslichkeit in den bekannten, zum Verspinnen von Polymeren und Mischpolymeren des Acrylnitrils verwendeten Lösungsmitteln, wie zum Beispiel in Dimethylformamide, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Äthylencarbonat und in wäßrigen Natriumrhodanid-Lösungen. Die Löslichkeit (L) der Farbstoffe in Dimethylformamid, dem meist verwendeten Lösungsmittel in der Spinnfärbung, beträgt bei 20°C mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 10 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß verwendbaren kationischen oder basischen Farbstoffe können in der Spinnfärbung auch gegebenenfalls in Mischungen mit nicht ausblutenden organischen oder anorganischen Farbpigmenten, wie z.B. von Monoazo-, Disazo-, Phthalocyanin-, Chinacridon-, Dioxazin-, Anthrachinon-Pigmenten sowie Fluoreszenzpigmenten, ebenso mit den üblicherweise zum Mattieren von Polymeren verwendeten Mitteln eingesetzt werden, wie z.B. in Mischung mit Titandioxid, Zinkoxid oder Zinksulfid, wobei in allen Fällen für die erfindungsgemäß verwendbaren kationischen oder basischen Farbstoffe ebenfalls kein merkliches Ausbluten beim Naßspinnverfahren in die Koagulations-, Streck- und Waschbäder bzw. beim Trockenspinnverfahren in die Streck- und Waschbäder erfolgt. Bei der Verwendung von Mattierungsmitteln ergibt sich die Möglichkeit, den Glanz der ersponnenen Fäden durch eine mehr oder weniger große Menge an Mattierungsmittel genau nach Bedarf zu steuern.

Die Erfindung, d.h. Weißschönung des Polymers oder Mischpolymers aus Acrylnitril, insbesondere von Fäden oder Fasern daraus bei der Massespinnung, läßt sich ebenso mit besonderem Vorteil unter Verwendung von zwei oder mehreren der erfindungsgemäß verwendbaren Farbstoffe zur Weißschönung durchführen.

Neben den Polymeren des Acrylnitrils kommen als zu ver-

909848/0283

spinnende Substrate Mischpolymerisate des Acrylnitrils mit anderen Vinylverbindungen, wie z.B. Vinylidencyanid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinyläthanol, Acryl- oder Methacrylsäure, Acryl- oder Methacrylsäureester, Acryl- oder Methacrylsäureamide in Betracht, wobei diese Mischpolymerisate mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-% Acrylnitril enthalten. Die Polymere des Acrylnitrils oder dessen Mischpolymerisate sind bevorzugt sauer modifiziert; sie enthalten saure Gruppen, die als Endgruppen, wie z.B. Sulfo- oder Sulfatogruppen, mittels eines Katalysators in das Polymere eingeführt oder als saure Gruppen enthaltende Comonomere, wie z.B. Styrol-4-sulfonsäure, Vinyl-, Allyl- oder Methallylsulfonsäure, einpolymerisiert wurden.

Die erfindungsgemäß verwendbaren kationischen oder basischen Farbstoffe können direkt oder nach Herstellung einer Stammlösung mit dem zum Lösen des Polymers verwendeten Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Äthylencarbonat oder dessen Mischungen mit Wasser oder wässrigen Natriumrhodanid-Lösungen, der Spinnlösung zugesetzt werden. Nach der Homogenisierung der Spinnlösung kann nach einer bekannten Naßspinnverfahrens- oder Trockenspinnverfahrensweise versponnen werden. Bei der Naßspinnverfahrensweise wird in ein Koagulationsbad, welches neben dem zum Lösen des Polymers verwendeten Lösungsmittel noch etwa 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Wasser enthält, eingesponnen; nach dem Koagulationsbad durchlaufen die so ersponnenen Fäden ein Streckbad, welches noch etwa 30 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-% Wasser enthält, sowie anschließend ein Waschbad, das noch zu über 70 Gew.-%, vorzugsweise zu über 80 Gew.-%, oder ganz aus Wasser besteht. Verfährt man nach einer bekannten Trockenspinnverfahrensweise, so verwendet man vorzugsweise als Lösungsmittel Dimethylformamid, bei welchem die Fäden nach dem Passieren des Heißluft-Spinnschachtes ein Streckbad,

909848/0283

das neben Dimethylformamid noch etwa 70 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 95 Gew.-% Wasser enthält, und anschließend ein Waschbad durchlaufen, das neben Dimethylformamid zu über 80 Gew.-%, vorzugsweise zu über 90 Gew.-% aus Wasser besteht.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Farbstoffe mit den genannten Kennzahlen können aber insbesondere auch besonders vorteilhaft in Form von "Präparationen" in die Spinnmasselösung eingebracht werden. Hierzu bedient man sich in Analogie zu bekannten Methoden von mit diesen Farbstoffen intensiv eingefärbten Polymermaterialien als Trägermaterial gemäß den Verfahren der Massefärbung. Diese Polymermaterialien als Trägermaterial werden mit den Farbstoffen beispielsweise entweder nach dem sogenannten "Panierverfahren" oder durch Anfärben eines Polymerpulvers, -granulats oder -fäden aus einer wäßrigen, wäßrig organischen oder organischen Färbebad, das diese erfindungsgemäß verwendbaren Farbstoffe enthält, oder durch Lösen des Polymers in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, mit anschließendem Ausfällen des so gefärbten Polymers durch Vermischen mit oder Eingießen in Wasser in mittleren bis starken Farbtönen angefärbt. Bei den sogenannten Panierverfahren geht man beispielsweise so vor, daß man das Polymer in Form eines Granulats oder in Form von Chips zuerst mit einem der erfindungsgemäß verwendbaren kationischen oder basischen Farbstoffe oder einer pulver- oder granulatformigen Farbstoffpräparation dieses Farbstoffes vermischt und diese Mischung erhitzt, so daß der Farbstoff thermisch in das Polymer eindringt.

Die nach obigen altbekannten Methoden erhältlichen "Präparationen", die aus dem Polymer und dem erfindungsgemäß verwendbaren kationischen Farbstoff bestehen, können so dann in wohl dosierter Form der Spinnmasselösung zugesetzt werden. Auf diese Weise ist es wegen des zur Weißschönung erforderlichen sehr geringen Farbstoffgehaltes der weißgeschönten Ware möglich, die zur Weißschönung verwendeten

909848/0289

Farbstoffe besonders genau zu dosieren.

5 Polymermaterialien, die als Trägermaterialien für diese  
"Präparationen" dienen können, gehören Polymermaterialien  
an, die in den Lösungsmitteln, die üblicherweise beim Ver-  
spinnen von Polymeren oder Mischpolymeren des Acrylnitrils  
verwendet werden, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacet-  
amid, Dimethylsulfoxid, Äthylencarbonat und wäßriger Na-  
triumrhodanid-Lösung, gut löslich sind und die bei den  
10 verwendeten sehr geringen Konzentrationen, bezogen auf das  
zu verspinnende Polymer, mit dem Polymer oder Mischpolymer  
des Acrylnitrils gut verträglich sind und dessen Eigen-  
schaften nicht verändern. Solche Polymere sind aus der  
Literatur bekannt, vorteilhaft verwendet man jedoch als  
15 Trägermaterial das Polymer oder ein Mischpolymer des  
Acrylnitrils selbst.

Mit den erfindungsgemäß verwendbaren Farbstoffen erhält  
man völlig transparente, stippenfreie, rein weiße Spinn-  
20 lösungen bzw. solche daraus hergestellte Spinnfäden und  
Fasern. Weiterhin besitzen die weißgeschönten Materialien  
durch die starke Fixierung der erfindungsgemäß verwendeten  
kationischen oder basischen Farbstoffe mit den genannten  
Kennzahlen im Polymermaterial ausgezeichnete Naßechntheiten,  
25 wie z.B. Wasser-, Wasch- und Schweißechtheiten. Alle er-  
findungsgemäß verwendbaren Farbstoffe sind untereinander  
beliebig kombinierbar. Die unmerkliche Ausblutung der er-  
findungsgemäß verwendbaren Farbstoffe in die Koagulations-,  
Streck- und Waschbäder führt zu einer sehr hohen "Farbaus-  
30 beute" im geschönten Material, zu einer vollkommenen Nuan-  
cenkonstanz der Weißschönung, insbesondere auch bei der  
Verwendung von Farbstoffmischungen, und führt zu keinerlei  
Beeinträchtigungen des Spinnprozesses. Die erfindungsge-  
mäß verwendbaren Farbstoffe sind weiterhin kombinierbar  
35 mit spinnmasselöslichen optischen Aufhellern, mit denen  
insbesondere bei UV-Lichteinwirkung zusätzlich verbesserte  
Weißgrade erzielt werden.

909848/0283

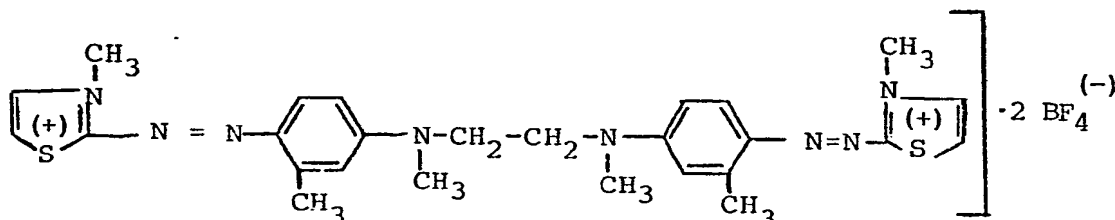
Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die darin angegebenen Teile und Prozentangaben sind Gewichtsteile und Gewichtsprozente, sofern nichts anderes vermerkt ist. Volumenteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie Liter zu Kilogramm.

Die Werte A, sofern sie in den Beispielen beim Auftreten von Anblutungen der Färbebäder angegeben sind, stellen prozentuale Angaben über die Ausblutung der verwendeten Farbstoffe aus den versponnenen Fäden in die Koagulationsbäder ( $A_K$ ), in die Streckbäder ( $A_S$ ) und in die Waschwässer ( $A_W$ ) dar, berechnet auf die für die versponnene Fadenmenge eingesetzte Farbstoffmenge. Des weiteren geben die Beispiele die Kennzahlen der erfindungsgemäß verwendeten Farbstoffe an, so neben dem Migrationsfaktor M, der Kombinationszahl K und dem Kationgewicht KG das Verhältnis V von Kationgewicht zu Aniongewicht der Farbstoffe und die Löslichkeit L des Farbstoffes in demjenigen Lösungsmittel, das in dem jeweiligen Beispiel zur Lösung des Polymers verwendet wurde.

909848/0283

Beispiel 1:

Zu 357 Teilen einer 28 %igen Lösung eines Polymers aus 94 % Acrylnitril, 5 % Acrylsäuremethylester und 1 % Natrium-Methallylsulfonat in Dimethylformamid wird 1 Teil einer 0,5%igen Lösung eines violetten Farbstoffes der Formel



in Dimethylformamid gegeben und darin gelöst. Die erhaltene reinweiße Spinnlösung wird nun bei 80°C unter Verwendung einer 100-Loch-Spinndüse mit einem Lochdurchmesser von 80  $\mu$  auf ein Koagulationsbad, das aus 50 % Dimethylformamid und 50 % Wasser besteht, gesponnen. Die so erhaltenen Fäden werden anschließend in einem 80°C warmen Streckbad, das aus 30 % Dimethylformamid und 70 % Wasser besteht, verstreckt, danach in einem Waschbad aus Wasser von 90 - 95°C gewaschen.

Man erhält ein Spinnut mit sehr hohem Glanz, welches sowohl unter natürlichem als auch unter künstlichem Licht rein weiß aussieht. Die so erhaltenen, geschönten, weißen Fäden besitzen eine sehr hohe Wasser-, Wasch-, Schweiß-, Naßreib-, Trockenreib- und eine hohe Lichtechtheit.

Die Koagulations-, Streck- und Waschbäder werden nicht durch den schönenden Farbstoff angeblutet.

Der verwendete Farbstoff besitzt folgende Kennzahlen:

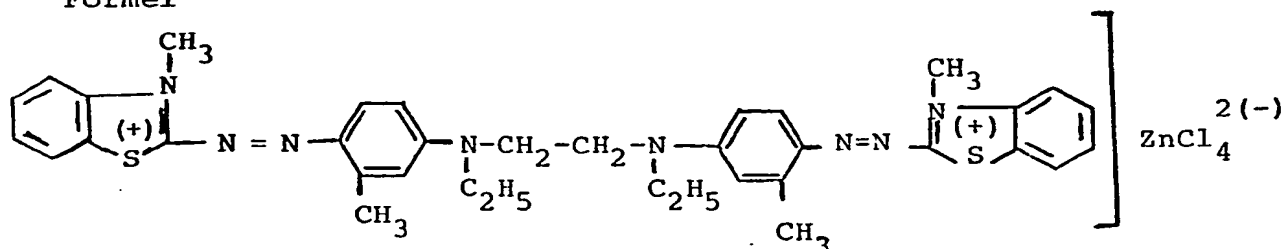
M = 2,      K = 1-2,      KG = 520,  
V = 2,9,      L = über 10 %.

Beispiel 2:

Zu 357 Teilen einer 28 %igen Lösung eines Polymers aus 95 % Acrylnitril, 4,5 Teilen Acrylsäuremethylester und 0,5 Teilen Natrium-Methallylsulfonat in Dimethylformamid rührt man 1 Teil

909848/0283

einer 0,5%igen Lösung eines blauvioletten Farbstoffes der Formel



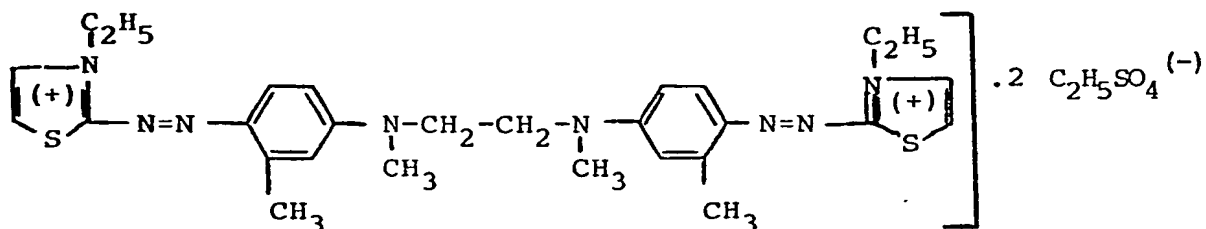
in Dimethylformamid ein. Nach kurzem Umrühren erhält man eine vollkommen homogene Spinnlösung, die entsprechend den Angaben des Beispiels 1 versponnen, verstreckt und gewaschen wird. Man erhält hierbei ein rein weißes Spinnut; der verwendete Farbstoff blutet nicht in die Koagulations-, Streck- und Waschbäder aus.

Der zur Schöpfung eingesetzte Farbstoff besitzt folgende Kennzahlen:

M = 2, K = 2, KG = 648,  
V = 3,1, L = über 10 %.

### Beispiel 3:

In 357 Teile einer 28 %igen Lösung eines Polymers aus 85 % Acrylnitril, 13 % Vinylchlorid und 2 % Natrium-Methallylsulfonat in Dimethylformamid werden 0,001 Teile eines violetten Farbstoffes der Formel



eingerührt. Die erhaltene rein weiße Spinnlösung wird auf 40°C erwärmt und in ein Koagulationsbad aus 60 % Dimethylformamid und 40 % Wasser versponnen, anschließend in einem Streckbad aus 50 % Dimethylformamid und 50 % Wasser verstreckt und in einem Waschbad aus 80 - 85°C warmem Wasser gewaschen. Die so erhaltenen Spinnfäden zeigen eine schwach rot-stichige, reine,

809848/0283

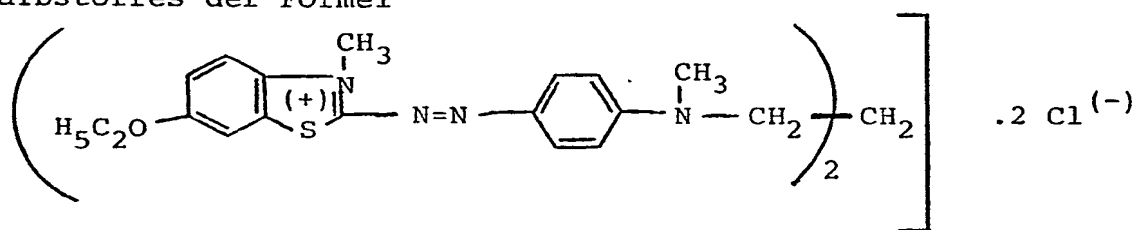
weiße Nuance mit guten Echtheitseigenschaften. Die oben erwähnten wasserhaltigen Arbeitsbäder werden durch den zur Schönung verwendeten Farbstoff nicht angeblutet.

Dieser Farbstoff besitzt folgende Kennzahlen:

M = 1, K = 2, KG = 604,  
V = 2,7, L = über 10 %.

Beispiel 4:

0,3 Teile einer 0,1 %igen Lösung eines rotstichig blauen Farbstoffes der Formel



in Dimethylacetamid werden mit 100 Teilen einer 26 %igen Lösung eines Polymers aus 85 % Acrylnitril, 14,5 % Vinylacetat und 0,5 % Natrium-Methallylsulfonat in Dimethylacetamid von 70 - 80°C verrührt. Man erhält eine völlig homogene, stippenfreie Spinnlösung, die unter Verwendung einer 100-Loch-Spinn Düse mit einem Lochdurchmesser von 100µ in ein Koagulationsbad von 80°C aus 70 % Dimethylacetamid und 30 % Wasser versponnen, anschließend in einem Streckbad von 80°C aus 60 % Dimethylacetamid und 40 % Wasser verstreckt und sodann in einem Waschbad von 85 - 90°C aus 5 % Dimethylacetamid und 95 % Wasser gewaschen. Man erhält ein brillantes, blautstichig weißes Spinngut mit sehr hohem Glanz und guten Echtheiten.

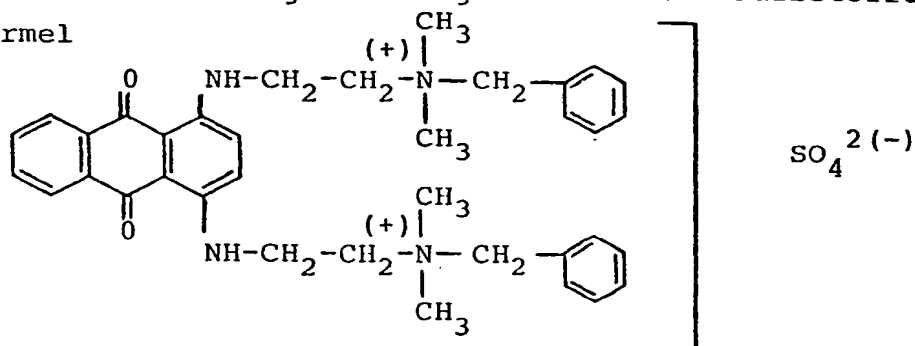
Der zur Schönung verwendete Farbstoff besitzt folgende Kennzahlen:

M = 4, K = 2, KG = 694 ,  
V = 4,3, L = über 10 %.

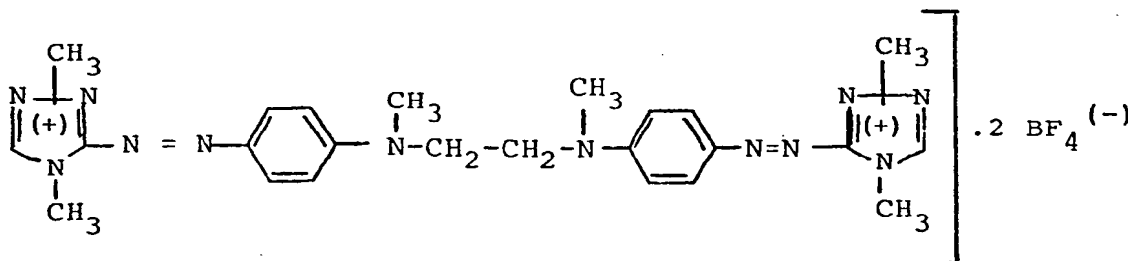
909848/0283

Beispiel 5:

0,06 Teile einer 1 %igen Lösung eines blauen Farbstoffes der Formel



in Dimethylformamid sowie 0,03 Teile einer 1 %igen Lösung eines rotvioletten Farbstoffes der Formel



in Dimethylformamid werden durch kurzes Umrühren mit 400 Teilen einer 25 %igen Lösung eines Polymers aus 59 % Acrylnitril, 40 % Vinylidenchlorid und 1 % Natrium-Methallylsulfonat vermischt; es wird eine homogene Spinnlösung erhalten, die auf 50°C erwärmt und anschließend auf ein Koagulationsbad von 50°C aus 65 % Dimethylformamid und 35 % Wasser versponnen wird. Die Fäden werden dann anschließend, wie üblich, mittels Passage durch ein Streckbad, das aus 35 % Dimethylformamid und 65 % Wasser besteht und eine Temperatur von 80 - 85°C besitzt, verstreckt, sodann in einem wäßrigen Waschbad von 90 - 95°C gewaschen. Man erhält neutralweiße Spinnfäden von guten Echtheiten; die zur Schönung verwendeten Farbstoffe bluten in die Koagulations-, Streck- und Waschbäder nicht aus.

Die Farbstoffe besitzen folgende Kennzahlen:

blauer Farbstoff:

M = 8, K = 1-2, KG = 560,  
V = 5,8, L = über 5 %;

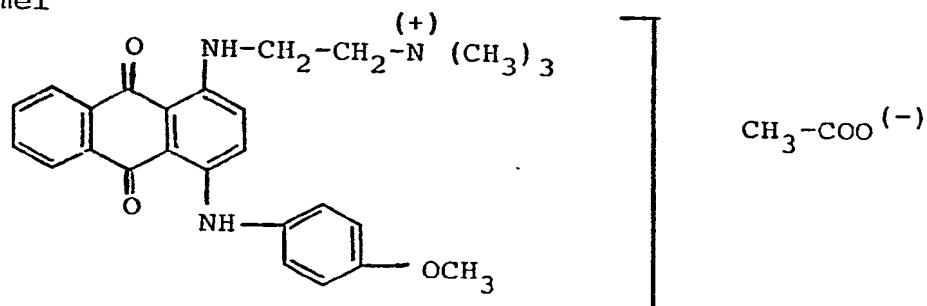
909848/0283

rotvioletter Farbstoff:

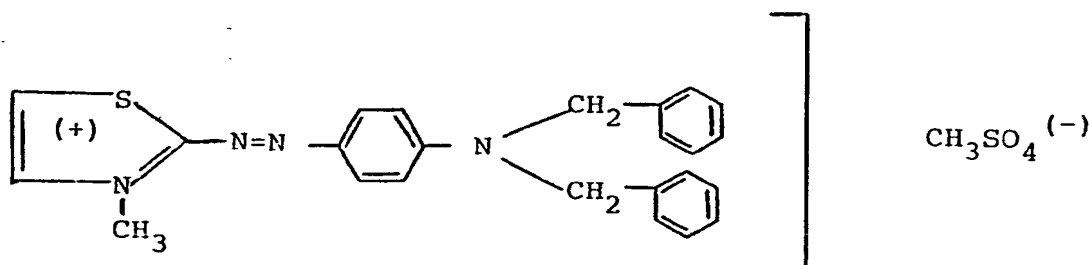
M = 4, K = 2, KG = 488,  
V = 2,8, L = über 10 %.

Beispiel 6:

0,06 Teile einer 1 %igen Lösung eines blauen Farbstoffes der Formel



in Dimethylformamid und 0,04 Teile einer 1 %igen Lösung eines violetten Farbstoffes der Formel



in Dimethylformamid werden durch kurzes Umrühren mit 400 Teilen einer 25 %igen Lösung eines Polymers aus 94 % Acrylnitril, 5 % Acrylsäuremethylester und 1 % Styrol-4-sulfonsäure-Natrium homogen miteinander vermischt. Die erhaltene Spinnmasse wird auf 50°C erwärmt und anschließend, wie in Beispiel 1 angegeben, versponnen, verstreckt und gewaschen. Man erhält ein rein weißes Spinngut mit hohem Glanz und guten Echtheitseigenschaften.

Die zur Schönung verwendeten Farbstoffe bluten nicht merklich in die Bäder aus; sie haben folgende Kennzahlen:

blauer Farbstoff:

M = 10, K = 1-2, KG = 442,  
V = 7,5 L = über 5 %

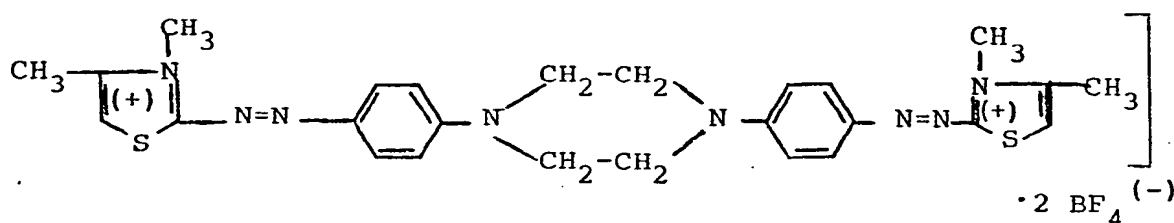
909848/0283

violetter Farbstoff:

M = 8, K = 1-2, KG = 399,  
V = 3,6 L = über 10 %.

Beispiel 7:

Zu 554 Teilen einer 80 - 90°C warmen, 18 %igen Lösung des in Beispiel 1 beschriebenen Polymers in Äthylencarbonat werden 0,05 Teile einer 1 %igen Lösung eines violetten Farbstoffes der Formel



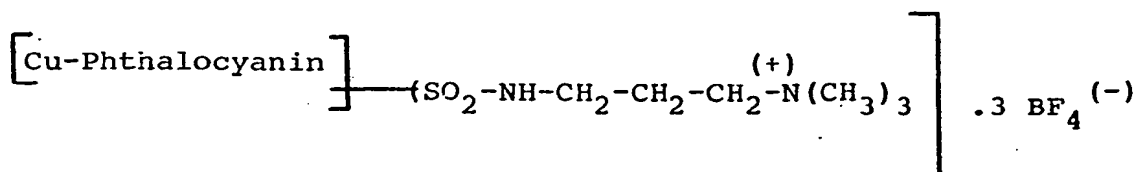
eingerührt. Nach homogener Vermischung beider Lösungen wird diese Spinnmasse nach dem Naßspinnverfahren in üblicher Weise versponnen; hierbei wird ein Koagulationsbad von 80°C aus 50 % Äthylencarbonat und 50 % Wasser, ein Streckbad von 80°C aus 30 % Äthylencarbonat und 70 % Wasser und ein Waschbad aus 5 % Äthylencarbonat und 95 % Wasser von einer Temperatur von °C verwendet. Man erhält rein weiße Spinnfäden mit ausgezeichnetem Glanz und sehr hohen Naß- und Reibechtheiten.

Der zur Schönung verwendete Farbstoff blutet nicht in die Arbeitsbäder aus; er besitzt folgende Kennzahlen:

M = 3, K = 1-2, KG = 518,  
V = 3,0, L = über 10 %.

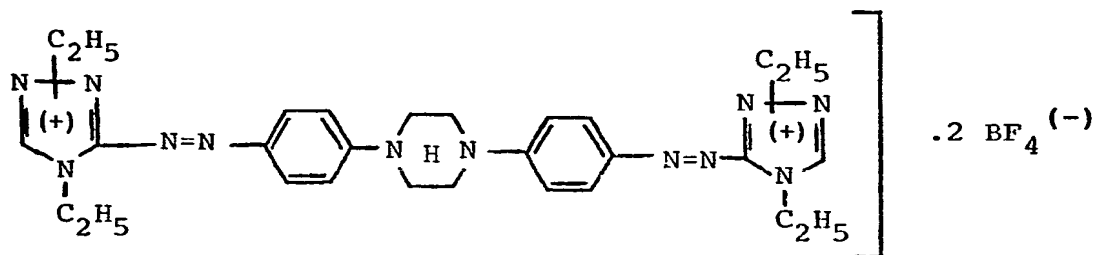
Beispiel 8:

Zu 435 Teilen einer 23 %igen Lösung des in Beispiel 1 beschriebenen Polymers in Dimethylsulfoxyd gibt man 0,02 Teile einer 1 %igen Lösung eines blauen Farbstoffes der Formel



809848/0283

in Dimethylsulfoxid und 0,7 Teile einer 0,1%igen Lösung eines rotvioioletten Farbstoffes der Formel



in Dimethylsulfoxid. Die homogene Spinnlösung wird nach dem Naßspinnverfahren versponnen, wobei als Koagulationsbad eine 30°C warme Mischung aus 55 % Dimethylsulfoxid und 45 % Wasser, als Streckbad eine 30°C warme Mischung aus 40 % Dimethylsulfoxid und 60 % Wasser und als Waschbad 80°C warmes Wasser verwendet wird. Man erhält rein weiße Spinnfäden mit sehr hohem Glanz und guten Echtheiten.

Die zur Schönung verwendeten Farbstoffe bluten nicht merklich in die Arbeitsbäder aus; sie besitzen folgende Kennzahlen:

blauer Farbstoff:

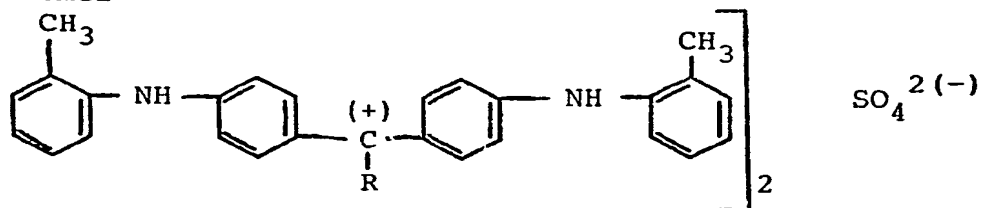
M = 6, K = 1-2, KG = 1116,  
V = 6,4 L = über 5 %;

rotvioletter Farbstoff:

M = 3, K = 1-2, KG = 532,  
V = 3,1 L = über 10 %.

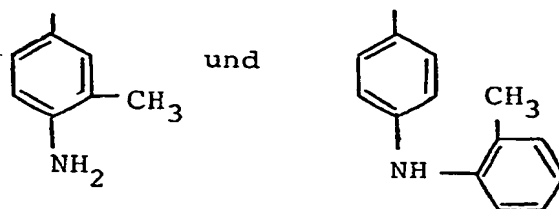
#### Beispiel 9:

Zu 200 Teilen einer Lösung von 44 Teilen des in Beispiel 1 beschriebenen Polymers und 156 Teilen einer 48 %igen wäßrigen Natrium-Rhodanid-Lösung von 20°C rührt man 0,0004 Teile eines violetten Farbstoffgemisches zweier Farbstoffe mit der allgemeinen Formel



909848/0283

ein, in welcher R die Bedeutung der Formelreste



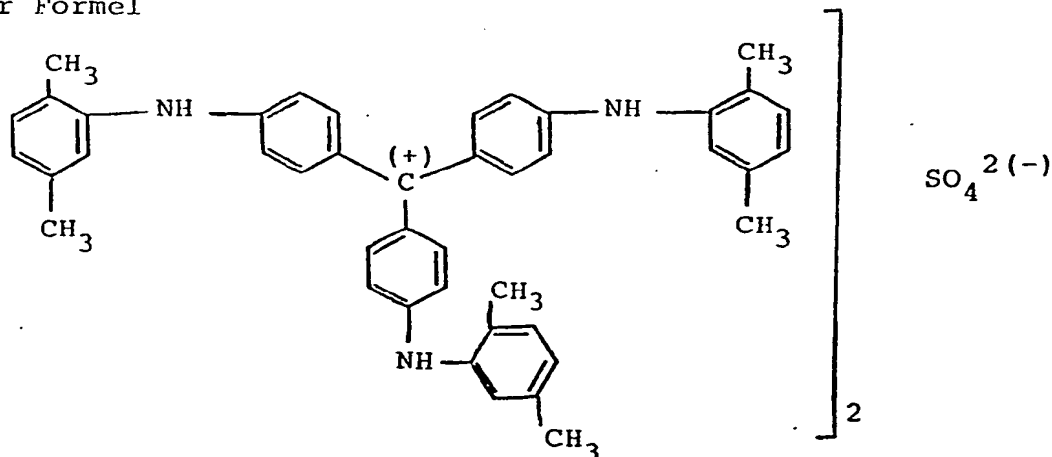
gemäß einem Mischungsverhältnis von 1:1 besitzt. Die klare Spinnlösung wird in ein Koagulationsbad von 20°C aus einer 10 %igen wäßrigen Natrium-Rhodanid-Lösung versponnen, sodann in einem Streckbad von 40 - 45°C aus einer 8 %igen wäßrigen Natrium-Rhodanid-Lösung verstreckt und danach in Wasser von 70 - 80°C gewaschen. Man erhält ein neutral weißes Spinnut mit vollem Glanz und guten Echtheiten. Die Arbeitsbäder werden nicht merklich durch den Farbstoff angeblutet.

Das zur Schönung verwendete Farbstoffgemisch besitzt folgende Kennzahlen:

$$\begin{array}{lll} M = 5, & K = 1, & KG = 546 \\ V = 11,4 & L = & \text{über } 5 \%. \end{array}$$

#### Beispiel 10:

Zu 500 Teilen einer 27 %igen Lösung eines Polymers aus 99 % Acrylnitril und 1 % Natrium-Vinylsulfonat in Dimethylformamid von 60°C werden 0,5 Teile eines handelsüblichen Titandioxid-Mattierungsmittels sowie 0,001 Teile eines blauen Farbstoffes der Formel



909848/0283

BEST AVAILABLE COPY

eingerührt. Die erhaltene homogene Spinnlösung wird analog den Angaben des Beispiels 1 versponnen, verstreckt und gewaschen. Man erhält ein schwach mattiertes, neutral weißes Spinngut mit sehr guten Naß- und Reibechtheiten. Die Koagulations-, Streck- und Waschbäder werden nicht merklich angefärbt.

Der zur Schöpfung verwendete Farbstoff besitzt folgende Kennzahlen:

$$\begin{array}{lll} M & = & 4, \quad K = 1, \quad KG = 600 \\ V & = & 13,0 \quad L = \text{über } 5 \%. \end{array}$$

#### Beispiel 11:

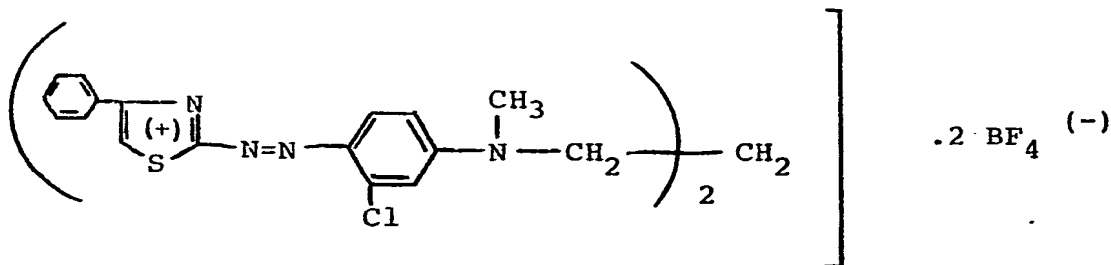
Verwendet man anstelle des im Beispiel 10 verwendeten Titan-dioxid-Mattierungsmittels ein handelsübliches Zinkoxid-Mattierungsmittel, so erhält man ein gleichwertiges Spinn-ergebnis.

#### Beispiel 12:

Verwendet man bei einer der oben beschriebenen Verfahrensweisen, beispielsweise bei der in Beispiel 1 beschriebenen, zusätzlich in der Spinnmasse noch 0,3 Teile eines handelsüblichen Zinksulfid-Mattierungsmittels, so erhält man ein leicht mattiertes, rein weißes Spinngut. Die Ausblutung des Farbstoffes (bzw. der Farbstoffe) in die Arbeitsbäder wird durch das Mattierungsmittel nicht beeinflusst.

#### Beispiel 13:

Aus 100 Teilen eines Polymers aus 94 % Acrylnitril, 5 % Vinylacetat und 1 % Natrium-Methallylsulfonat und 300 Teilen 80 - 85°C warmem Dimethylacetamid wird eine klare Polymerlösung hergestellt. Bei 80°C rührt man 0,1 Teile einer 1 %igen Lösung eines violetten Farbstoffes der Formel



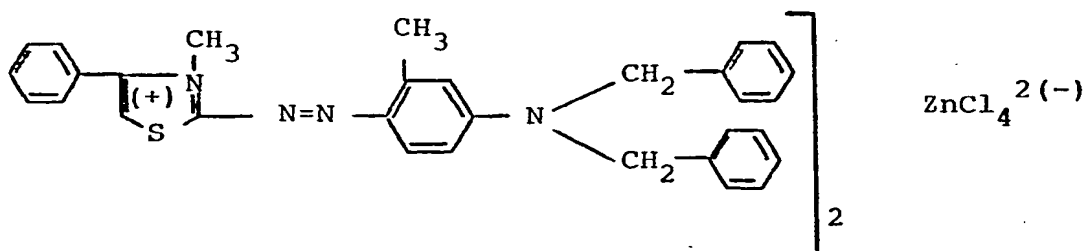
909848/0283

in Dimethylacetamid sowie 0,5 Teile eines handelsüblichen Titandioxid-Mattierungsmittels ein. Die so erhaltene Spinnlösung wird in ein Koagulationsbad von 30 - 40°C aus 50 % Dimethylacetamid und 50 % Wasser versponnen, in einem Streckbad von 60 - 65°C gleicher Zusammensetzung verstreckt und in einem Waschbad aus 90 - 95°C heißem Wasser gewaschen. Man erhält ein mattiertes rein weißes Spinngut. Der eingesetzte Farbstoff blutet nicht in die Arbeitsbäder aus. Er besitzt folgende Kennzahlen:

$$\begin{array}{lll} M & = & 3, \quad K = 1-2, \quad KG = 727, \\ V & = & 4,2, \quad L = \text{über } 10 \%. \end{array}$$

#### Beispiel 14:

100 Teile eines Polymers aus 94 % Acrylnitril, 5 % Acrylsäuremethylester und 1 % Natrium-Methallylsulfonat werden in 300 Teilen Dimethylformamid gelöst. Die erhaltene Polymerlösung wird mit 0,0005 Teilen eines violetten Farbstoffes der Formel



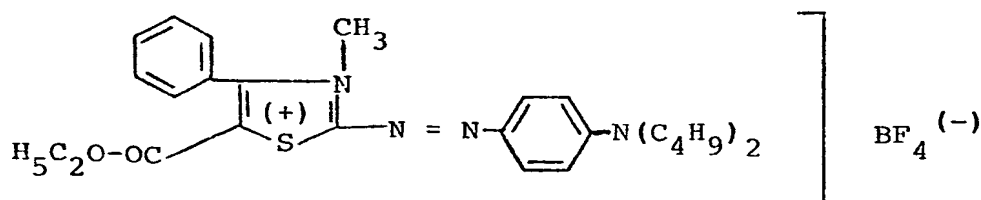
verrührt und auf 75 - 80°C erhitzt. Die so erhaltene rein weiße Spinnlösung wird unter Verwendung einer 100-Loch-Spinn Düse nach dem Trockenspinnverfahren in üblicher Weise bei einer Lufttemperatur von 200 - 220°C im Spinn schacht versponnen. Die erhaltenen Fäden passieren anschließend ein Streckbad von 60 - 70°C aus 10 % Dimethylformamid und 90 % Wasser, danach ein Waschbad aus 90 - 95°C heißem Wasser. Man erhält glänzende rein weiße Spinnfäden mit hohen Naßechtheiten. Die Streck- und Waschbäder werden durch den Farbstoff nicht angeblutet. Der zur Schönung verwendete Farbstoff besitzt folgende Kennzahlen:

$$\begin{array}{lll} M & = & 8, \quad K = 1-2, \quad KG = 489, \\ V & = & 4,7, \quad L = \text{über } 10 \%. \end{array}$$

909848/0283

Beispiel 15:

Verfährt man analog einer in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen Verfahrensweise, so beispielsweise analog dem Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle der dort genannten Farbstoffe den rotvioletten Farbstoff der Formel



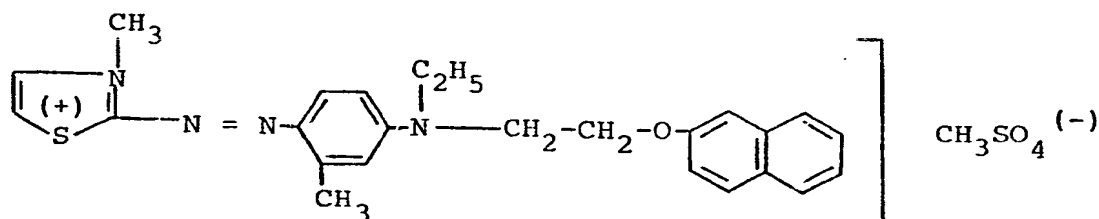
so erhält man ebenfalls weißgeschönte Fäden mit hohem Glanz und guten Echtheiten.

Der hier verwendete Farbstoff besitzt folgende Kennzahlen:

M = 4,      K = 1,      KG = 479,  
V = 5,5,    L = über 5 %.

Beispiel 16:

Verfährt man analog einer in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen Verfahrensweise, so beispielsweise analog dem Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle der dort genannten Farbstoffe den blauvioletten Farbstoff der Formel



so erhält man ebenfalls weißgeschönte Fäden von hohem Glanz und guten Echtheiten.

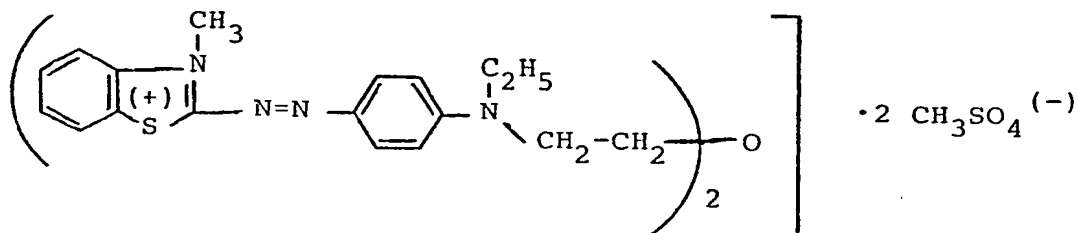
Der hier verwendete Farbstoff besitzt folgende Kennzahlen:

M = 13,      K = 1,      KG = 423,  
V = 3,9,    L = über 10 %.

909848/0283

Beispiel 17 :

Zu 10 Teilen eines Pulvers eines Polymers aus 85 % Acrylnitril, 14 % Acrylsäuremethylester und 1 % Natrium-Methallylsulfonat in 100 Teilen Wasser von etwa 20°C werden ein Teil einer 10 %igen wäßrigen Essigsäure und 0,2 Teile des violetten Farbstoffes der Formel



gegeben. Diese Mischung wird unter Rühren zum Rückfluß erhitzt und eine Stunde unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird das violett angefärbte Polymerpulver abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

100 Teile des oben verwendeten ursprünglichen, ungefärbten Polymers werden in 300 Teilen Dimethylformamid gelöst; 0,05 Teile des oben dargestellten gefärbten Polymers werden zugegeben, und das Ganze auf 75 - 80°C erwärmt. Man erhält eine reinweiße, klare Spinnlösung, aus der Fäden nach den Angaben von Beispiel 1 versponnen, verstreckt und gewaschen werden.

Es werden reinweiße Spinnfäden erhalten; ein Ausbluten des Farbstoffes findet in den Arbeitsbädern nicht statt.

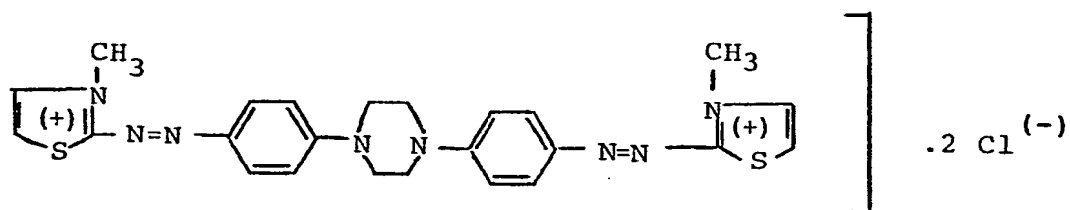
Der zur Schönung verwendete Farbstoff besitzt die Kennzahlen:

M = 2,      K = 2,      KG = 664,  
V = 6,9,    L = über 10 %.

Beispiel 18:

100 Teile eines Polymers aus 95 % Acrylnitril und 5 % Styrol-4-sulfonsäure-Natrium, 100 Teile Wasser, 0,1 Teile Eisessig und 5 Teile des violetten Farbstoffes der Formel

909848/0283



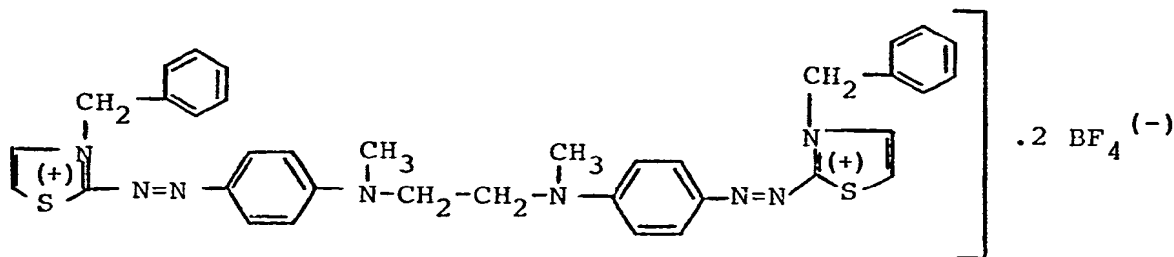
werden innerhalb von 30 Minuten auf 98 bis 100°C erhitzt und 30 Minuten lang bei dieser Temperatur nachgerührt. Das mit diesem Farbstoff angefärbte Polymer wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Dieses dunkel-violett gefärbte Polymer wird anstelle des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffes eingesetzt; ansonsten stellt man die Spinnfäden gemäß den Angaben des Beispiels 1 her. Man erhält auf diese Weise ein rein weißes Spinngut mit hervorragenden Naßechtheiten ohne Anblutung der Arbeitsbäder.

Der zur Schönung verwendete Farbstoff hat folgende Kennzahlen:

M = 3, K = 1-2, KG = 518,  
V = 7,3, L = über 10 %.

#### Beispiel 19 :

Gemäß den Angaben des Beispiels 18 färbt man das dort genannte Polymer mit dem violetten Farbstoff der Formel



oberflächlich an. 0,01 Teile dieses angefärbten Polymers werden anstelle des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffes zu der Spinnmasselösung zugesetzt und nach den Angaben des Beispiels 1 versponnen. Man erhält ein rein weißes Spinngut mit hervorragenden Naßechtheiten ohne Anblutung der Arbeitsbäder.

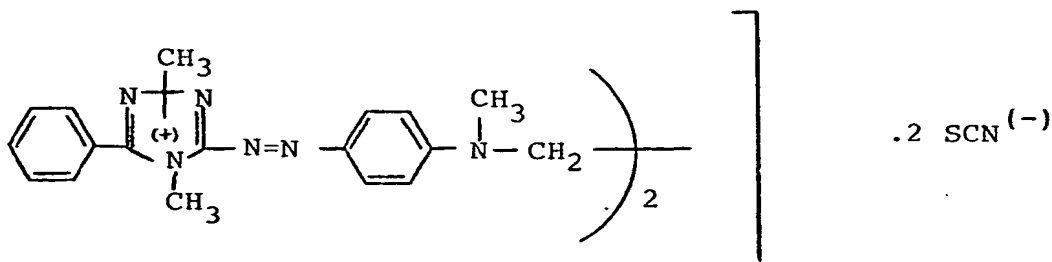
909848/0283

Der zur Schöpfung verwendete Farbstoff besitzt folgende Kennzahlen:

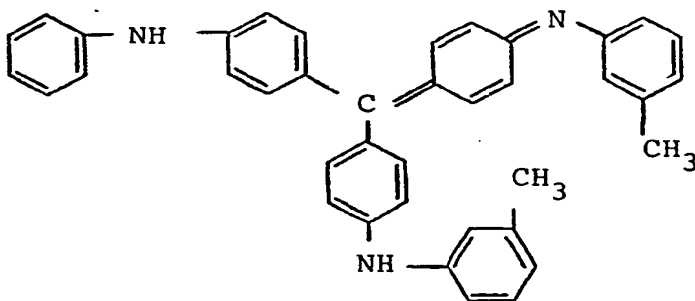
M = 1, K = 1, KG = 644,  
V = 3,7, L = über 10 %.

Beispiel 20:

8 Teile eines Pulvers eines Polymers aus 85 % Acrylnitril, 14 % Vinylacetat und 1 % Natrium-Methallylsulfonat werden mit einem Teil eines blaustichig-roten Farbstoffes der Formel



und 1 Teil der Farbstoffbase des Farbstoffes der Formel



im Mixer miteinander vermischt. 0,01 Teile dieser innigen Mischung werden in den Spinnprozeß des Beispieles 14 anstelle des dort verwendeten Farbstoffes, in die Spinnmasse eingesetzt; ansonsten wird gemäß in Angaben des Beispieles 14 gearbeitet. Man erhält auf diese Weise rein weiße Spinnfäden mit hohem Glanz und hohen Naßechtheiten ohne Anblutung der Färbebäder.

Die zur Schöpfung verwendeten Farbstoffe besitzen folgende Kennzahlen:

Kationischer Farbstoff:

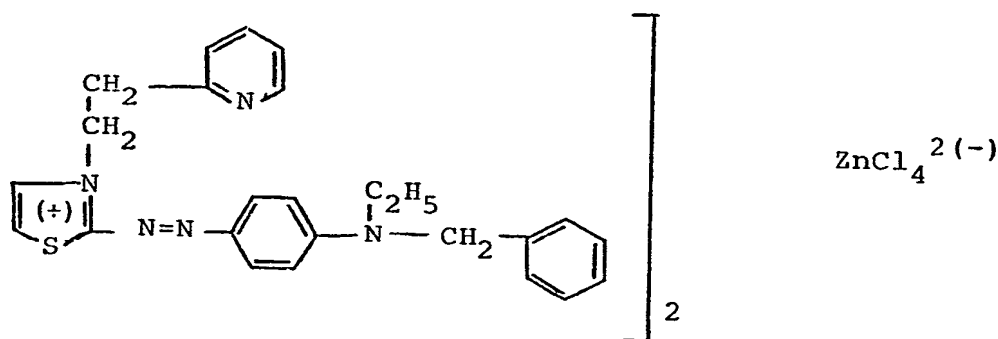
M = 1, K = 1-2, KG = 640,  
V = 5,5, L = über 10 %;

Farbstoffbase:

M = 10, K = 1, L = über 10 %.

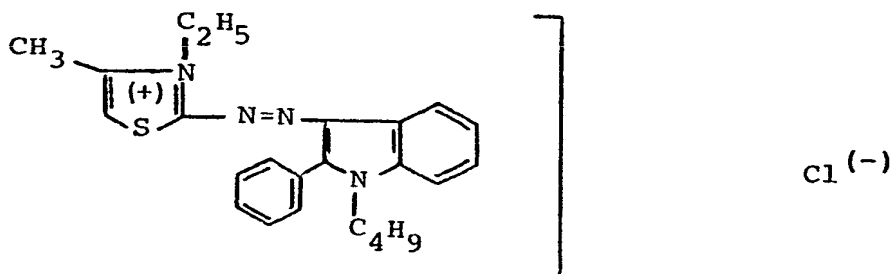
Beispiel 21:

Ein Teil eines blauen Farbstoffes der Formel



und ein Teil eines

roten Farbstoffes der Formel



sowie 8 Teile eines Polymers aus 95 % Acrylnitril, 4,5 % Acrylsäuremethylester und 0,5 % Natrium-Methallylsulfonat werden in 30 Teilen Dimethylformamid bei 70 - 80°C gelöst. Diese Lösung wird auf 100 Teile Wasser von 20°C gerührt, und das ausgeflockte, gefärbte Polymer wird abgetrennt und getrocknet.

0,015 Teile dieses gefärbten Polymers werden anstelle der im Beispiel 7 verwendeten Farbstofflösung eingesetzt; ansonsten

909848/0283

wird nach der Arbeitsweise des Beispiels 7 das Spinnut hergestellt, das man als rein weiße Fäden ohne Ausblutung der Farbstoffe in die Arbeitsbäder erhält.

Die zur Schöpfung verwendeten Farbstoffe besitzen folgende Kennzahlen:

blauer Farbstoff:

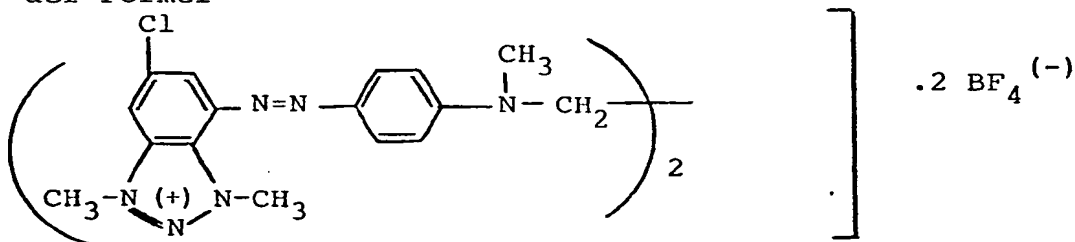
M = 18, K = 1, KG = 428,  
V = 4,1, L = über 10 %;

bläustichig roter Farbstoff:

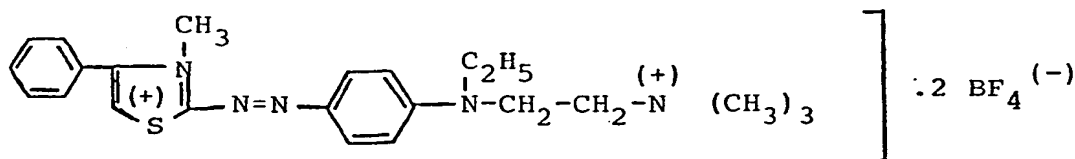
M = 10, K = 1, KG = 403,  
V = 11,5, L = über 5 %.

Beispiel 22:

117,5 Teile eines Pulvers eines Polymers aus 85 % Acrylnitril, 14 % Vinylacetat und 1 % Natrium-vinylsulfonat werden zusammen mit 200 Teilen Wasser und 1 Teil Eisessig bei 40 - 50°C mit einem Teil eines bläustichig roten Farbstoffes der Formel

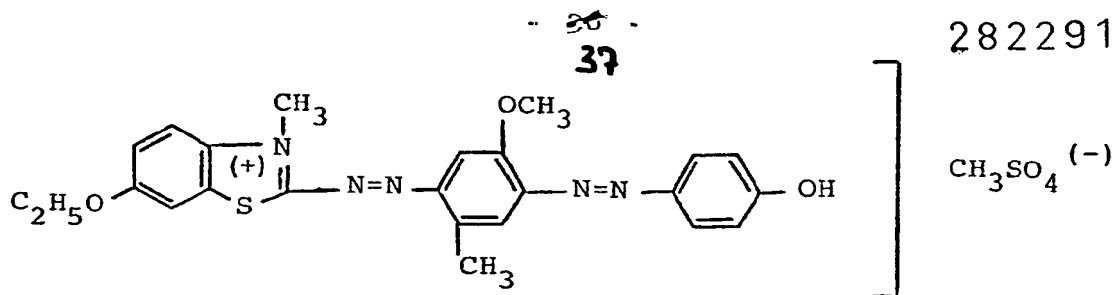


und einem Teil eines violetten Farbstoffes der Formel



sowie mit 0,5 Teilen eines blauen Farbstoffes der Formel

909848/0283



vermischt; das Ganze wird zum Sieden erhitzt und 30 Minuten unter Siedetemperatur gerührt. Das so oberflächlich kräftig angefärbte Polymer wird heiß abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet.

0,04 Teile dieses gefärbten Polymers werden anstelle des im Beispiel 9 verwendeten Farbstoffes eingesetzt; ansonsten arbeitet man gemäß den Angaben des Beispiels 9 und erhält auf diese Weise ein rein weißes, glänzendes Spinngut mit hohen Echtheiten ohne Ausblutung der Farbstoffe in die Arbeitsbäder.

Die zur Schönung verwendeten Farbstoffe besitzen folgende Kennzahlen:

blaustichig roter Farbstoff:

M = 2, K = 1-2, KG = 705,

V = 4,1, L = über 10 %;

violetter Farbstoff:

M = 9, K = 2, KG = 409,

V = 2,4, L = über 10 %;

blauer Farbstoff:

M = 18, K = 2, KG = 462,

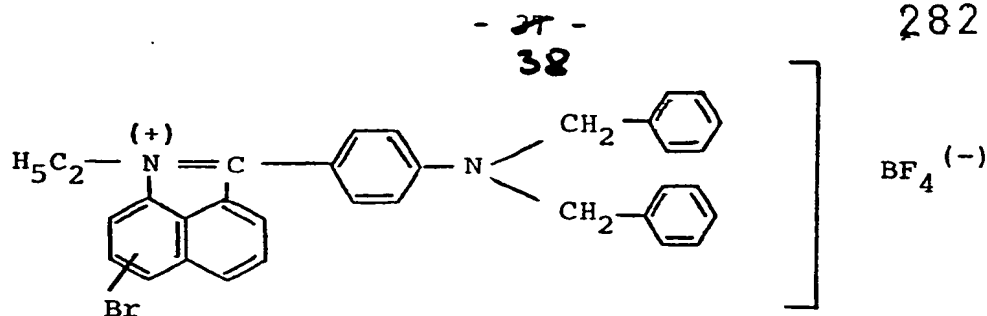
V = 4,2, L = über 5 %.

#### Beispiel 23 :

Man arbeitet nach den Angaben des Beispiels 17, setzt jedoch anstelle des dort erwähnten violetten Farbstoffes den blauen Farbstoff der Formel

**909848/0283**

2822912



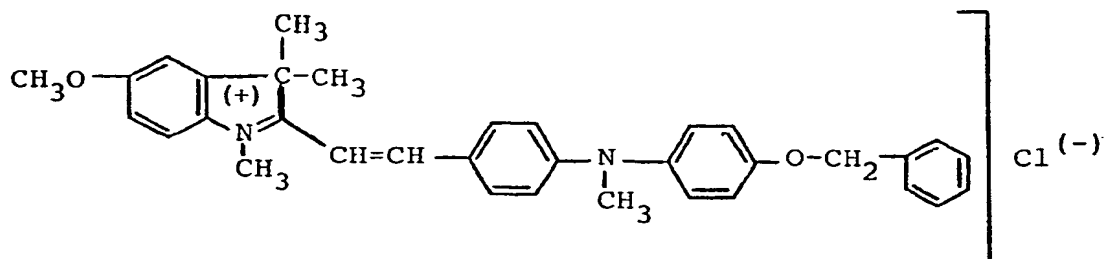
in die Spinnmasse ein. Man erhält auf diese Weise etwas blaustichiger weißgeschönte Fäden mit guten Echtheiten ohne Anblutung der Arbeitsbäder.

Der Farbstoff hat folgende Kennzahlen:

M = 1,      K = unter 1,      KG = 532,  
V = 6,1,      L = über 5 %.

#### Beispiel 24:

Man arbeitet gemäß den Angaben des Beispiels 31, ersetzt jedoch darin den verwendeten Farbstoff durch den violetten Farbstoff der Formel



Man erhält etwas rotstichiger weißgeschönte Fäden von gutem Glanz und guten Echtheiten ohne Anblutung der Arbeitsbäder.

Der Farbstoff besitzt folgende Kennzahlen:

M = 8,      K = 1,      KG = 479,  
V = 13,7,      L = über 10 %.

#### Beispiele 25 und 26:

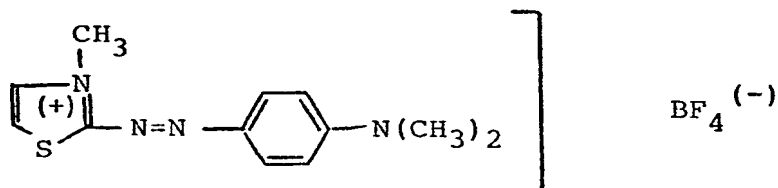
Die nachfolgenden beiden Beispiele sollen zeigen, daß bei Verwendung von kationischen Farbstoffen, die nicht die geforderte Kennzahlen besitzen, <sup>+) keine wesentliche Verbesserung des Weißgrades aufzuweisen vermögen, bzw. daß die spinnggefärbten Fäden im Laufe des Herstellungsprozesses diese weiß-  
<sup>+) die erhaltenen Fäden</sup></sup>

909848/0283

geschönte Nuance ändern.

Beispiel 25:

Zu 400 Teilen einer 27 %igen Lösung eines Polymers aus 92 % Acrylnitril, 7 % Vinylacetat und 1 % Vinylsulfonsäure-Natrium in Dimethylformamid werden 0,1 Teile einer 1 %igen Lösung des violetten Farbstoffes der Formel



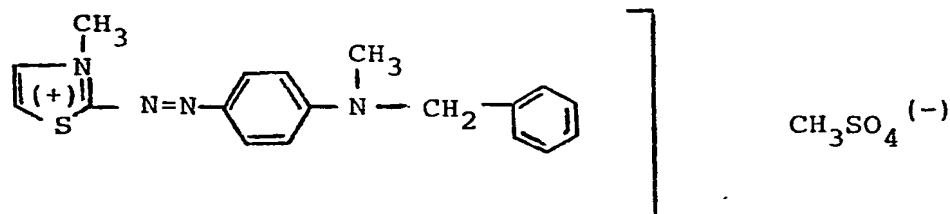
in Dimethylformamid eingerührt. Man erhält eine homogene Spinnlösung, die gemäß den Angaben des Beispiels 1 versponnen wird. Beim Durchlaufen des Spinnutes durch die Koagulations-, Streck- und Waschbäder blutet der hier zur Schönung verwendete Farbstoff in die Bäder aus mit der Folge, daß zu Anfang des Spinnprozesses Fäden erhalten werden, die keine merkliche Verbesserung des Weißgrades zeigen, und im Verlaufe des Spinnprozesses Fäden entstehen, die in eine weiße Ware übergehen, und zu einem noch späteren Zeitpunkt Fäden erhalten werden, welche einen deutlich violetten Farbton aufweisen.

Der hier zur Schönung eingesetzte Farbstoff hat folgende Kennzahlen:

M = 56, K = 3-4, KG = 247,  
V = 2,8, L = über 10 %.

Beispiel 26:

Verfährt man wie in Beispiel 25 beschrieben, setzt jedoch anstelle des dort verwendeten Farbstoffes zur Schönung den violetten Farbstoff der Formel



809848/0283

ein, so beobachtet man auch hier die im Beispiel 39 beschriebenen Erscheinungen am Spinngut.

Der verwendete Farbstoff besitzt folgende Kennzahlen:

M = 46,      K = 3,      KG = 323,

V = 2,9,      L = über 10 %.

009848/0283

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**